

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЗМ ЛЕГКОЙ ГРУППЫ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ФТОРИДНО-ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Иванов В.А., Ларочкин Е.И., Половов И.Б.* , Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: i.b.polovov@urfu.ru

JUSTIFICATION OF ELECTROLYTE CHOOSE FOR LIGHT REE PRODUCTION BY ELECTROLYSIS OF CHLORIDE-FLUORIDE MELTS

Ivanov V.A., Larochkin Ye.I., Polovov I.B.* , Rebrin O.I.

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The use different types of electrolytes for light REE production are critically analyzed. The performed analysis is completed by the results of thermodynamic calculations. Basing on obtained results we conclude that $\text{LiCl} - \text{LnF}_3$ and $\text{CaCl}_2 - \text{LnF}_3$ are the most useful melts for this purpose. Experimental comparison of the two compositions indicates the advantages of the lithium system.

Электрохимическим методом с использованием расплавленных солей в промышленном масштабе получают, главным образом, редкоземельные металлы (РЗМ) легкой группы: лантан, церий и мишметалл, причем температуру процесса выбирают таким образом, чтобы металл на катоде образовывался в жидком состоянии, а анодная реакция выделения кислорода протекала на расходоуемом графитовом аноде. Основным недостатком данного метода является низкая чистота получаемого металла вследствие значительного загрязнения примесями, прежде всего кислородом и углеродом. Дополнительной проблемой в этом случае является нестабильность процесса, обусловленная наступления состояния «анодного эффекта», возникающим при относительно низких плотностях тока.

Указанные недостатки могут быть минимизированы при использовании бескислородных ванн. Однако, чисто фторидные ванны применения не нашли, так как к настоящему времени не найдены конструкционные материалы, устойчивые в атмосфере фтора при высоких температурах. С другой стороны, хлоридные расплавы обладают высоким давлением паров при высоких температурах, а хлористые соединения редкоземельных элементов чрезвычайно гигроскопичны, что также ограничивает их потенциальное использование в редкоземельной промышленности. В настоящей работе нами предложено осуществлять получение РЗМ легкой группы электролизом хлоридно-фторидных расплавов.

Термодинамический анализ реакций восстановления фторидов РЗМ, проведенный на примере фторида неодима, показал, что наиболее полно процессы

проходят в электролитах на основе солей лития и кальция, что связано с наибольшей разницей в потенциалах выделения РЗМ и данных металлов. Близость электрохимических свойств РЗМ с другими щелочными и щелочноземельными металлами (прежде всего, с натрием и калием) приводит к тому, что на катоде происходит их совместное выделение. Доля восстановленных катионов соли-растворителя увеличивается при снижении в расплаве концентрации ионов РЗМ в расплаве, увеличении катодной плотности тока, повышении температуры. Все эти факторы приводят к снижению выхода по току. Кроме того необходимо учесть, натрий и калий обладают более высокой чем литий и кальций упругостью паров при рабочих температурах. Как следствие, происходит их дополнительный унос из катодной зоны и снижение выхода по току. Таким образом, нами сделан вывод, что для получения РЗМ легкой группы наиболее пригодными являются электролиты на основе хлоридов лития и кальция $\text{LiCl} - \text{LnF}_3$ или $\text{CaCl}_2 - \text{LnF}_3$.

Экспериментальные исследования показали, что при использовании кальциевой системы необходимо учитывать, что в случае кальция в электролите образуется более тугоплавкая соль CaF_2 . В электролитах на основе солей лития повышение концентрации LiF наоборот приводит к снижению температуры плавления. Кроме того галоидные соли лития растворимы в воде, в том числе и фторид лития, что позволяет облегчить переработку отработанных электролитов и вернуть дорогостоящие литийсодержащие соли обратно в технологический процесс. Еще одно преимущество ванн на основе хлорида лития заключается в большем коэффициенте использования электролита без перезагрузки ванны, вследствие чего нами в качестве рабочего расплава предложено использовать солевую композицию на основе $\text{LiCl}-\text{LnF}_3$.

The study was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of subsidizing agreement of September 29, 2014 (no. 14.581.21.0002, unique agreement identifier RFMEFI58114X0002) of the Federal Target Program "Research and Development in Priority Directions of the Progress of the Scientific and Technological Complex of Russia for the Years 2014–2020."